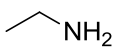
Amine

Amine können als Derivate des Ammoniaks aufgefasst werden, bei dem ein bis drei Wasserstoffatome durch organische Reste ersetzt worden sind.

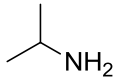
Ammoniak | primäres Amin | sekundäres Amin | tertiäres Amin | quartäres Ammoniumion

Vorsicht: Bei der sonst üblichen Kategorisierung nach primär, sekundär und tertiäre ist das Substitutionsmuster des C-Atoms ausschlaggebend (wieviel weitere C-Atome bestitzt dieses als Bindungspartner).
Hier ist entscheidend, wieviele C-Atome das N-Atom besitzt.

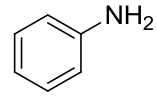
In der substitutiven Nomenklatur wird dem entsprechenden Namen des Alkans die Endung „amin“ angefügt. Die Position der funktionellen Gruppe wird analog zu den Alkoholen nummeriert. Bei komplexeren Molekülen wird oft der Präfix „Amino“ benutzt.



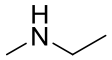
Ethanamin
(Ethylamin)



2-Propanamin
(Isopropylamin)



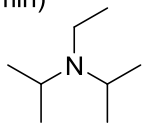
Aminobenzol
(Anilin)



N-Methylethanamin
(*N*-Methylethylamin)

In der häufiger verwendeten radikofunktionellen Nomenklatur werden sie als Alkylamine bezeichnet.

Trimethylamin



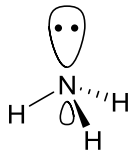
N,N-Diisopropylethylamin

Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

Amine

Bindungsverhältnisse in Aminen:

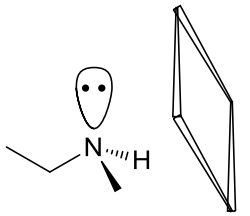
sp^3-Hybridisierung
des N-Atoms



Das freie Elektronenpaar kann als 4. Substituent aufgefasst werden.

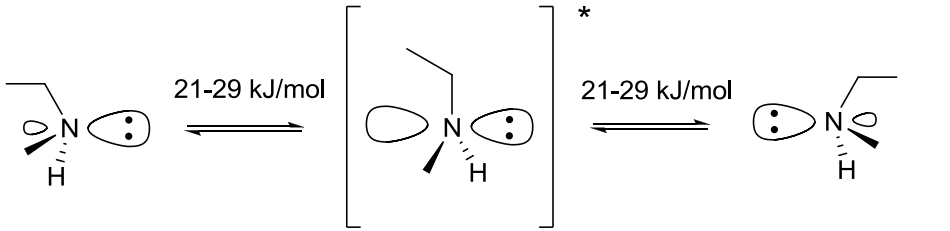
verzerrt tetraedrische
Struktur von Ammoniak

Chiralität von Aminen:



N-Methylethylamin

Enantiomer?



verzerrt tetraedrisch
sp^3-hybridisiert

planar
sp^2-hybridisiert

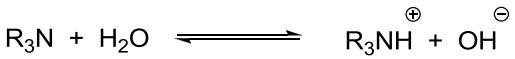
verzerrt tetraedrisch
sp^3-hybridisiert

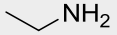
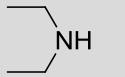
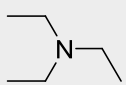
Bei einfachen Aminen findet eine sehr rasche Konfigurationsinversion am Stickstoffatom über eine planare Zwischenstufe statt.

Daher lassen sich di- oder trisubstituierte Amine nicht in Enantiomere trennen, da sich diese sofort wieder ineinander umwandeln. Diese rasche Inversion ist bei Kohlenstoff nicht möglich!

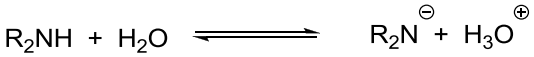
Amine

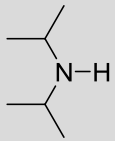
Basizität und Acidität:



Amin	pK_b	Amin	pK_b
NH_3	4,75		
	3,37		3,27
	3,22		2,89
	4,20		3,36

Alkylamine sind stärkere Basen als Ammoniak. Zusätzliche Alkylsubstituenten erhöhen durch ihren +I-Effekt die Elektronendichte am Stickstoff, der dadurch stärker basisch wird.



Amin	pK_a
	38
NH_3	35

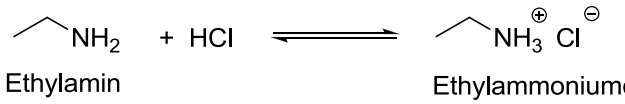
Primäre und sekundäre Alkylamine sind sehr schwache Säuren (vgl. pK_a von Ethanol = 15.9). Amid-Anionen sind sehr starke Basen und können viele organische Substanzen deprotonieren, z.B. terminale Alkine (vgl. auch das NH_2^--Anion, was auch sehr stark basisch ist).

Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

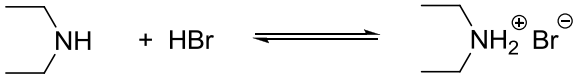
Amine

Durch ihre Basizität können Alkylamine mit Säuren leicht Ammoniumsalze bilden.

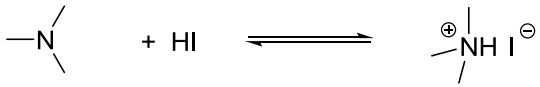
Bsp.:



Ethylamin — Ethylammoniumchlorid



Diethylamin — Diethylammoniumbromid



Trimethylamin — Trimethylammoniumiodid

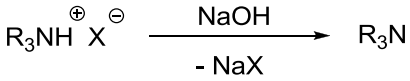
Diese Alkylammoniumsalze lassen sich als Feststoffe isolieren, sind ionisch aufgebaut und besitzen oft hohe Schmelzpunkte.

Trimethylamin besitzt einen typischen Fischgeruch und entsteht durch Zersetzungsprozesse in nicht mehr fangfrischem Fisch.

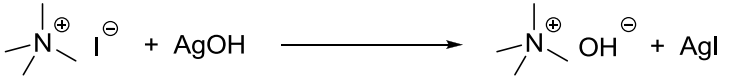
Einfache Alkylamine sind wasserlöslich, mit größer werdenden Resten R sinkt die Wasserlöslichkeit (analog zu Alkoholen). In verd. Säuren lösen sich auch längerkettige Amine durch Bildung von Ammoniumsalzen.

Amine

Quartäre Ammoniumsalze:



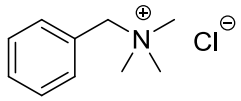
Primäre bis tertiäre Alkylammoniumsalze lassen sich durch Umsetzung mit wässrigen Basen wieder in das freie Amin überführen.



Tetramethylammonium-hydroxid

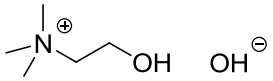
Bei quartären Ammoniumionen ist dies nicht möglich, der 4. Alkylrest lässt sich nicht wieder entfernen. Quartäre Ammonium-hydroxide lassen sich daher isolieren und werden als starke Basen verwendet.

Quartäre Ammoniumsalze mit einen größeren organischen Rest können tensidische Eigenschaften aufweisen.

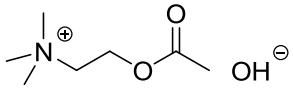


Benzyltrimethylammoniumchlorid

Bsp. einer kationischen Seife



Cholin



Acetylcholin

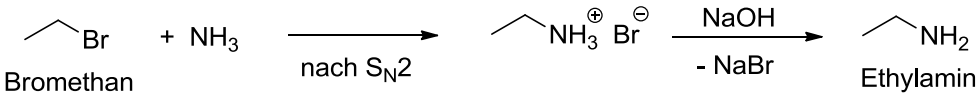
wichtige Neurotransmitter

Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

Darstellung von Aminen

nucleophile Substitution:

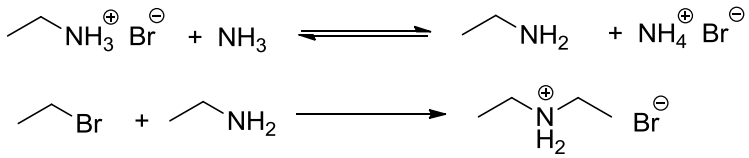
z. B. direkte Alkylierung von Ammoniak mit Bromethan



Bromethan

Ethylamin

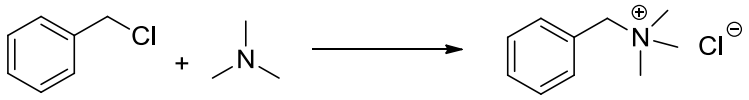
aber: als Nebenreaktion tritt eine Mehrfachalkylierung auf, da Alkylamine durch die vorhandenen Alkylreste und deren +I-Effekt nucleophiler sind als Ammoniak.



Diethylammoniumbromid

Die Mehrfachalkylierung lässt sich durch einen großen Überschuss an Ammoniak vermeiden.

Darstellung von Benzyltrimethylammoniumchlorid

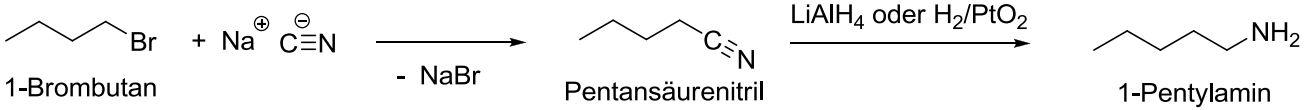


Einsatz in Tensiden

Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

Darstellung von Aminen

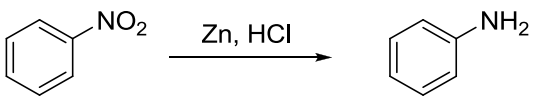
nucleophile Substitution durch Cyanid und Reduktion:



1-Brombutan — Pentansäurenitril — 1-Pentylamin

Das gebildete Amin besitzt ein Kohlenstoffatom mehr als das eingesetzte Halogenalkan!

aromatische Amine durch Reduktion der Nitroaromaten:



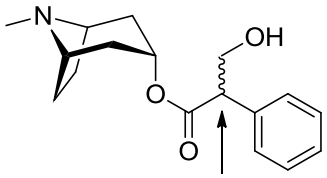
Die Aminogruppe lässt sich so nicht direkt in Aromaten einführen, da NH_3 ein Nucleophil ist, in der elektrophilen aromatischen Substitution aber ein Elektrophil benötigt wird. Das gebräuchlichste N-Elektrophil ist NO_2^+ (siehe Nitrierung von Aromaten), die Nitrogruppe muss abschließend reduziert werden.

Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

Alkaloide

- Klasse stickstoffhaltiger Naturstoffe mit ca. 6000 Vertretern, meist pflanzlichen Ursprungs
- oftmals ausgeprägte physiologische Wirkung (med. Wirkstoffe, Suchtstoffe, Halluzinogene)
- einige Alkaloidklassen sind typisch für best. Pflanzenfamilien (Tropan-Alkaloide in *Solanaceae*, Morphinan-Alkaloide in *Papaveraceae*)

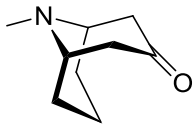
Atropa belladonna



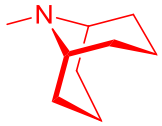
Atropin (Ester der racemischen Säure)

Tropan-Grundkörper

Punica granatum



Pseudopelletierin

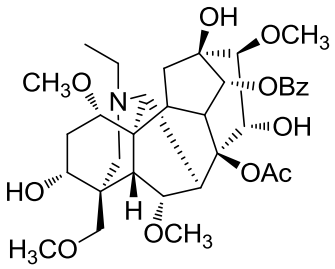


Granatan-Grundkörper

Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

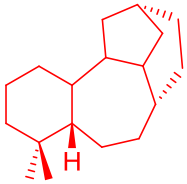
Alkaloide

Aconitum napellus



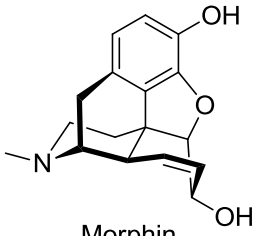
Aconitin

eines der stärksten pflanzlichen Gifte

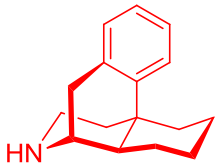


Aconan-Grundgerüst

stellvertretend für
Schlafmohn



Morphin



Morphinan-
Grundgerüst

Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de